



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

|  |           |   |
|--|-----------|---|
| <p>(51) 国際特許分類6<br/>B01J 20/24, A23L 3/3436, 3/3544</p>  | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号<br/>WO98/05419</p> <p>(43) 国際公開日<br/>1998年2月12日(12.02.98)</p>  |
| <p>(21) 国際出願番号<br/>PCT/JP97/02413</p> <p>(22) 国際出願日<br/>1997年7月10日(10.07.97)</p> <p>(30) 優先権データ<br/>特願平8/206975                      1996年8月6日(06.08.96)                      JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br/>藤沢薬品工業株式会社<br/>(FUJISAWA PHARMACEUTICAL CO., LTD.)[JP/JP]<br/>〒541 大阪府大阪市中央区道修町3丁目4番7号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ)<br/>竹縄誠之(TAKENAWA, Seishi)[JP/JP]<br/>〒631 奈良県奈良市学園緑ヶ丘2-15-22 Nara, (JP)<br/>白井 純(SHIRAI, Jun)[JP/JP]<br/>〒223 神奈川県横浜市港北区綱島西6-10-18 B-303号<br/>Kanagawa, (JP)<br/>植田実木生(UEDA, Mikio)[JP/JP]<br/>〒305 茨城県つくば市二の宮4-8-3 Ibaraki, (JP)</p> |           | <p>(74) 代理人<br/>弁理士 関 英男(SEKI, Hideo)<br/>〒532 大阪府大阪市淀川区加島2丁目1番6号<br/>藤沢薬品工業株式会社 大阪工場内 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国      JP, US.</p> <p>添付公開書類<br/>国際調査報告書</p> |
| <p>(54)Title:    DEOXIDIZER</p> <p>(54)発明の名称    脱酸素剤</p> <p>(57) Abstract<br/>A deoxidizer comprising glucose, a glucose oxidase, a catalase, and an antioxidant.</p>  |           |   |

(57) 要約

グルコース、グルコースオキシダーゼ、カタラーゼおよび酸化防止剤を含有する脱酸素剤である。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード

|    |              |    |             |    |                   |    |            |
|----|--------------|----|-------------|----|-------------------|----|------------|
| AL | アルバニア        | ES | スペイン        | LR | リベリア              | SG | シンガポール     |
| AM | アルメニア        | FI | フィンランド      | LS | レソト               | SI | スロベニア共和国   |
| AT | オーストリア       | FR | フランス        | LT | リトアニア             | SK | スロヴァキア共和国  |
| AU | オーストラリア      | GB | ガボン         | LU | ルクセンブルグ           | SL | シエラレオネ     |
| AZ | アゼルバイジャン     | GB | 英国          | LV | ラトヴィア             | SN | セネガル       |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GE | グルジア        | MC | モナコ               | SZ | スワジランド     |
| BB | バルバドス        | GH | ガーナ         | MD | モルドヴァ共和国          | TD | チャード       |
| BE | ベルギー         | GM | ガンビア        | MG | マダガスカル            | TG | トーゴ        |
| BF | ブルキナ・ファソ     | GN | ギニア         | MK | マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国 | TJ | タジキスタン     |
| BG | ブルガリア        | GR | ギリシャ        | ML | マリ                | TM | トルクメニスタン   |
| BJ | ベナン          | HU | ハンガリー       | MN | モンゴル              | TR | トルコ        |
| BR | ブラジル         | ID | インドネシア      | MR | モーリタニア            | TT | トリニダード・トバゴ |
| BY | ベラルーシ        | IE | アイルランド      | MW | マラウイ              | UG | ウガンダ       |
| CA | カナダ          | IL | イスラエル       | MX | メキシコ              | US | 米国         |
| CF | 中央アフリカ共和国    | IS | アイスランド      | NE | ニジェール             | UZ | ウズベキスタン    |
| CG | コンゴ          | IT | イタリア        | NL | オランダ              | VN | ヴェトナム      |
| CH | スイス          | JP | 日本          | NO | ノルウェー             | YU | ユーゴスラビア    |
| CI | コート・ジボアール    | KE | ケニア         | NZ | ニュージーランド          | ZW | ジンバブエ      |
| CM | カメルーン        | KG | キルギスタン      | PL | ポーランド             |    |            |
| CN | 中国           | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | PT | ポルトガル             |    |            |
| CU | キューバ         | KR | 大韓民国        | RO | ルーマニア             |    |            |
| CZ | チェコ共和国       | KZ | カザフスタン      | RU | ロシア連邦             |    |            |
| DE | ドイツ          | LC | セントルシア      | SD | スーダン              |    |            |
| DK | デンマーク        | LI | リヒテンシュタイン   | SE | スウェーデン            |    |            |
| EE | エストニア        | LK | スリランカ       |    |                   |    |            |

## 明 細 書

## 脱酸素剤

## 背景技術

近年、食品等の流通経路が長くなり、消費者に渡るまでの品質保持の必要性が増大しているが、加工食品においては保存料や酸化防止剤の添加、使用だけでは十分な効果が得られない場合が多く、又、生鮮食品では保存料等の添加物は使用できないため、流通設備や包装面からの対応が必要となる状況が増大している。包装面からの対応としては、ガスバリアー性の高い包材と脱酸素剤を用いて、包装内部の酸素を除去する事により、流通時の品質の劣化を防止する技術が開発され、普及している。脱酸素剤には鉄粉、アスコルビン酸類、カテコールなどが用いられており、それぞれ使用する目的などによって使い分けられている。

一方、グルコース、グルコースオキシダーゼ／カタラーゼ系酵素の酸化反応を利用した脱酸素剤については、これらを多孔性の担体に保持させる方法が特開昭47-29545および特開昭49-86285に示されているが性能的に問題があり、実用化には至っていない。

グルコース、グルコースオキシダーゼ／カタラーゼ系酵素を用いた従来の方法では、初期の脱酸素能が遅いことや、長時間保存すると徐々に酵素が失活して、脱酸素能が低下するなどの問題があり、改良が求められていた。

本発明者らは、初期の脱酸素能の向上と酵素の安定化について種々検討した結果、グルコース、グルコースオキシダーゼ／カタラーゼ系酵素に酸化防止剤を添加することで、これらの欠点が改善できることを知り、さらに研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

## 発明の開示

本発明は、グルコース、グルコースオキシダーゼ、カタラーゼおよび酸化防止剤を含む脱酸素剤を提供するものである。

## 発明を実施するための最良の形態

本発明に用いるグルコースオキシダーゼおよびカタラーゼはそれぞれ、通常用いられている市販のものが使用でき、例えばペニシリウム属やアスペルギルス属等の糸状菌を培養して得られる酵素を代表例としてあげることができる。

また、酸化防止剤の好ましい例としては、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸およびこれらのアルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩等）等が挙げられ、これらは2種以上併用することもできる。

本発明の脱酸素剤は、グルコース、グルコースオキシダーゼ、カタラーゼおよび酸化防止剤を単純に混合したものを使用することができるが、一般には、グルコース、グルコースオキシダーゼ、カタラーゼおよび酸化防止剤を含む水溶液をゲル化剤を添加してゲル化したものを使用するか、水分保持力の大きい担体に吸収させて粉末化したものを使用するのが好ましい。

ここで、担体の好ましい例としては、セルロース、多孔性樹脂、活性炭、シリカゲル等が挙げられるが、これらのうち活性炭が好適である。また、ゲル化剤の好ましい例としては、例えばゼラチン、寒天等が挙げられる。

グルコース、グルコースオキシダーゼ、カタラーゼおよび酸化防止剤の配合割合は、これらを担体（例えば活性炭）に吸収させて得られる脱酸素剤を例にすると、次のようになる（脱酸素剤中の重量％）。

|             |   |
|-------------|---|
| グルコース       | : 20-40                                     |
| 酸化防止剤       | : 5-20                                      |
| グルコースオキシダーゼ | : 0.01-1.0 (グルコースオキシダーゼ活性が50<br>ユニット/mgとして) |
| カタラーゼ       | : 0.01-1.0 (カタラーゼ活性が150ユニット/mg<br>として)      |
| 活性炭         | : 20-40                                     |
| 水           | : 20-40                                     |

（グルコースオキシダーゼの酵素活性1ユニットは、35℃、pH5.1の条件下で1分間に1  $\mu$ molのグルコースを酸化してグルコン酸を生成する酵素量であり、またカタラーゼの酵素活性1ユニットは、25℃、pH7.0の条件下で、1分間に1  $\mu$ molの過酸化水素を分解して酸素と水を生成する酵素量である。以下同じ）

グルコース、グルコースオキシダーゼ、カタラーゼおよび酸化防止剤を担体に吸収、保持させる方法としては、これらをあらかじめ水に溶解して、例えば活性炭など担体と混合して粉末化すればよい。また、水に溶解する場合、酵素反応に

よりグルコン酸が生成して溶液のpHが低下することを考慮して、pH調整剤として各種リン酸塩、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムあるいは各種有機酸のアルカリ金属塩などをグルコースと共に水に溶解することが好ましい。

このようにして調整された脱酸素剤の利用方法の例を示せば次の通りである。すなわち、使用用途に応じて適宜整形し、通気性包材例えば薄手のポリエチレンフィルム、薄手のポリスチレンフィルムをラミネートしたもの等で包装したものを、酸素透過性の低い包材で包装した食品の包装中に入れ、包装中の酸素を吸収し、脱酸素する。また他の例としては、本発明の脱酸素剤をタブレット化したもので、ビンのふたの裏面に装填したり、底入れして用いることができる。さらには、本発明の脱酸素剤を不織布に分散させてシート状にしたものを用いることができる。

次のこの発明を実施例により説明する。

2 mol/l の濃度のリン酸水素二カリウム溶液にグルコースを55%濃度になるように溶かし、この液 8 g を量り採った。これにグルコースオキシダーゼ/カタラーゼ系酵素（グルコースオキシダーゼ活性：50ユニット/mg、カタラーゼ活性：150ユニット/mg）の10%水溶液0.1 g を加え混合した。これとは別に粉末活性炭3.4 g に表 1 の量の所定の酸化防止剤を粉末で加えて混合した後先の糖液と酵素液の混合液を加えて均一に混合して脱酸素剤を調製した。

各脱酸素剤はアルミラミネート袋に密封して、40℃で20日間保存した後、脱酸素能を測定した。これとは別に酸化防止剤を加えない組成の脱酸素剤を同様に調製して、調製直後および40℃で20日間保存した後、脱酸素能を測定した。なお、脱酸素剤の調製は、-20℃に冷却した乳鉢を用いて行った。

（脱酸素能の測定方法）

各脱酸素剤 3 g を量り採り、250ml容のガラス瓶に入れて密封し、内部に残存する酸素比率の経時変化を溶存酸素計（東亜電波工業社製DO-20A型）を用いて測定した。

表 1 試験区

| 試験区     | グルコース<br>液量<br>(g) | 酵素<br>液量<br>(g) | 活性<br>炭量<br>(g) | 酸化防止剤<br>(g)       | 保存温度<br>(℃) |
|---------|--------------------|-----------------|-----------------|--------------------|-------------|
| 1 (本発明) | 8                  | 0.1             | 3.4             | アスコルビン酸 1.0        | 40          |
| 2 ( " ) | 8                  | 0.1             | 3.4             | アスコルビン酸ナトリウム 1.0   | 40          |
| 3 ( " ) | 8                  | 0.1             | 3.4             | イソアスコルビン酸 1.0      | 40          |
| 4 ( " ) | 8                  | 0.1             | 3.4             | イソアスコルビン酸ナトリウム 0.5 | 40          |
| 5 ( " ) | 8                  | 0.1             | 3.4             | イソアスコルビン酸ナトリウム 1.0 | 40          |
| 6 (比較例) | 8                  | 0.1             | 3.4             | 無添加                | 40          |
| 7 ( " ) | 8                  | 0.1             | 3.4             | 無添加                | 保存なし        |

表 2 測定結果

| 試験区     | 経過時間<br>(時間) | 0   | 1  | 2  | 3  | 4  |
|---------|--------------|-----|----|----|----|----|
| 1 (本発明) |              | 100 | 63 | 49 | 42 | 38 |
| 2 ( " ) |              | 100 | 58 | 43 | 35 | 30 |
| 3 ( " ) |              | 100 | 63 | 53 | 48 | 46 |
| 4 ( " ) |              | 100 | 60 | 46 | 39 | 33 |
| 5 ( " ) |              | 100 | 53 | 39 | 32 | 28 |
| 6 (比較例) |              | 100 | 87 | 79 | 74 | 71 |
| 7 ( " ) |              | 100 | 79 | 61 | 49 | 42 |

数値；残存酸素量 (%)

本発明の試験区（No. 1 ～ 5）では保存中の脱酸素能の低下が抑えられているだけでなく、初期の脱酸素の速度が速くなっていることが分かる。

#### 産業上の利用可能性

以上のように、本発明のグルコースおよびグルコースオキシダーゼ、カタラーゼおよび酸化防止剤を含む脱酸素剤は、初期の脱酸素力が高く、しかも長期保存中の脱酸素能の低下がない酵素系の脱酸素剤として有用である。

## 請求の範囲

1. グルコース、グルコースオキシダーゼ、カタラーゼおよび酸化防止剤を含む脱酸素剤。
2. 酸化防止剤がアスコルビン酸もしくはそのアルカリ金属塩又はイソアスコルビン酸もしくはそのアルカリ金属塩である請求の範囲1の脱酸素剤。
3. グルコース、グルコースオキシダーゼ、カタラーゼおよび酸化防止剤を担体に吸収させ、粉末化して得られる脱酸素剤。
4. グルコース、グルコースオキシダーゼ、カタラーゼおよび酸化防止剤を担体に吸収させ、粉末化することを特徴とする脱酸素剤の製造法。
5. 酸化防止剤がアスコルビン酸もしくはそのアルカリ金属塩又はイソアスコルビン酸もしくはそのアルカリ金属塩であり、担体が活性炭である請求の範囲3の脱酸素剤。
6. 酸化防止剤がアスコルビン酸もしくはそのアルカリ金属塩又はイソアスコルビン酸もしくはそのアルカリ金属塩であり、担体が活性炭である請求の範囲4の脱酸素剤の製造法。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02413

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> B01J20/24, A23L3/3436, A23L3/3544

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> B01J20/24, A23L3/3436, A23L3/3544

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1996

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X<br>Y    | JP, 52-3630, B (Tanabe Seiyaku Co., Ltd.),<br>January 28, 1977 (28. 01. 77),<br>Claim (Family: none)  | 1<br>3, 4             |
| Y         | JP, 47-29545, A (Tanabe Seiyaku Co., Ltd.),<br>November 6, 1972 (06. 11. 72),<br>Claim; page 2, lower left column, 2nd line from<br>the bottom to lower right column, line 1<br>(Family: none)    | 3, 4                  |
| Y         | JP, 2-90941, A (Rudolph Ernst),<br>March 30, 1990 (30. 03. 90),<br>Claim; page 4, upper left column, 7th line to<br>2nd line from the bottom & EP, 359925, A<br>& DE, 3902921, A & US, 5028578, A | 3, 4                  |
| A         | JP, 1-171466, A (Suomen Sokeri Oy.),<br>July 6, 1989 (06. 07. 89),<br>Claim & EP, 272923, A & NO, 8705416, A<br>& FI, 8705705, A & DK, 8706842, A   | 1 - 6                 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

October 8, 1997 (08. 10. 97)

Date of mailing of the international search report

October 21, 1997 (21. 10. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02413

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |   |                       |
|---|---|-----------------------|
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
| A   | JP, 8-502770, A (Advanced Oxygen Technologies Inc.),<br>March 26, 1996 (26. 03. 96),<br>Page 8, lines 15 to 24 & EP, 664824, A1<br>& AU, 9453570, A | 1 - 6                 |
| A   | JP, 2-97371, A (Nisshin Food Products Co., Ltd.),<br>April 9, 1990 (09. 04. 90),<br>Claim (Family: none)  | 1 - 6                 |
| A   | JP, 5-41970, A (Ichibiki K.K.),<br>February 23, 1993 (23. 02. 93),<br>Page 3, column 3, line 14 to column 4, line 34<br>(Family: none)              | 1 - 6                 |
| A   | JP, 62-143672, A (Naruo Inamine),<br>June 26, 1987 (26. 06. 87),<br>Claim (Family: none)  | 1 - 6                 |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

IntCl<sup>6</sup> B 01 J 20/24, A 23 L 3/3436, A 23 L 3/3544

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

IntCl<sup>6</sup> B 01 J 20/24, A 23 L 3/3436, A 23 L 3/3544

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-1997

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X<br>Y          | JP, 52-3630, B (田辺製薬株式会社) 28. 1月. 1977 (28. 01. 77) 特許請求の範囲&ファミリーなし  | 1<br>3, 4        |
| Y               | JP, 47-29545, A (田辺製薬株式会社) 6. 11月. 1972 (06. 11. 72) 特許請求の範囲、第2頁左下欄下から2行-右下欄第1行&ファミリーなし                                  | 3, 4             |
| Y               | JP, 2-90941, A (ルツェルン エルンスト) 30. 3月. 1990 (30. 03. 90) 特許請求の範囲、第4頁左上欄下から7-2行&EP, 359925, A&DE, 3902921, A&US, 5028578, A | 3, 4             |
| A               | JP, 1-171466, A (スオム リカ オイ) 6. 7月. 1989 (06. 07. 89) 特許請求の範囲&EP, 272923, A&NO, 8705416, A&FI, 8705705, A&DK, 8706842, A  | 1-6              |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 10. 97

国際調査報告の発送日

21.10.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 泰三

4D

9040

電話番号 03-3581-1101 内線 3422

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                  |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| A                     | JP, 8-502770, A (アドバンスト オキシジェン テクノロジーズ, インコーポレイテッド) 26. 3月. 1996 (26. 03. 96) 第8頁15-24行&EP, 664824. A1&AU, 9453570, A | 1 - 6            |
| A                     | JP, 2-97371, A (日清食品株式会社) 9. 4月. 1990 (09. 04. 90) 特許請求の範囲&ファミリーなし  | 1 - 6            |
| A                     | JP, 5-41970, A (伊比キ株式会社) 23. 2月. 1993 (23. 02. 93) 第3頁第3欄第14行-同頁第4欄第34行&ファミリーなし                                       | 1 - 6            |
| A                     | JP, 62-143672, A (稲嶺成男) 26. 6月. 1987 (26. 06. 87) 特許請求の範囲&ファミリーなし   | 1 - 6            |